

Дальнейшее увеличение концентрации стирола повышает коэффициент качества $C_\infty E_\infty$ полимеров. При этом повышается также и абсолютное значение приращения АП замороженных образцов. В замороженных образцах 3–6 относительная величина АП снижается, а в образцах 7 и 8 снова возрастает. Наблюдаемое изменение этой характеристики может быть объяснено тем, что при относительной концентрации стирола 0,75 и более в спицах цепях оказывается несколько стирольных остатков, в результате чего торсионные колебания бензольных колец испытывают стерические затруднения и поэтому отклоняются на меньший угол. Однако при значительной протяженности полистирольных мостиков (образцы 7 и 8) относительная АП системы при охлаждении может несколько повышаться, так как дополнительная ориентация хребта этой цепи приводит к более регулярному расположению ее обрамления.

Таким образом, наличие ароматического ядра в консоли активной цепи позволяет по данным ДЛП конкретнее анализировать сегментальную динамику макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пригородский Н. И., Прейсс А. К., Рутовский Б. И., Щеголевская Н. А. // Изв. АН СССР. Отд. техн. н. 1952. № 8. С. 1189.
2. Зуев Б. М., Степанов С. Г., Каргов А. А. // Исследования по теории пластин и оболочек. Вып. 4. Казань, 1966. С. 550.
3. Зуев Б. М. Дис. ... канд. техн. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1968. С. 107.
4. Зуев Б. М., Чистяков Е. В., Филиппова А. П., Архиреев О. С. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2223.
5. Милагин М. Ф., Габараева А. Д., Шишкун Н. И. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 3. С. 513.

Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова КФ АН СССР

Поступила в редакцию
7.XII.1987

УДК 541.64:539.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ МИКРОТРЕЩИН ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ — ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ПОЛИКАРБОНАТА, ПОЛИАМИДА-6

Москвина М. А., Волков А. В., Ефимов А. В.,
Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф.

Определение структурных параметров микротрецнин (крайзов) — размера фибрилл и разделяющих их микропор в полимерах, ориентированных в адсорбционно-активной среде (ААС), представляет несомненный интерес в связи с возможным использованием таких систем в качестве мембран [1]. Однако определение этих характеристик является довольно сложной задачей, поскольку в процессе удаления ААС из полимера структура крайзов может претерпевать существенные изменения вследствие коагуляции фибрилл, соединяющих стенки микротрецнин [1]. Поэтому использование в качестве такой среды кристаллизующихся низкомолекулярных веществ (НМВ), фиксирующих структуру микротрецнин, позволило бы исследовать нативную структуру ориентированных полимеров.

Оценка размера микропор в системах полимер – НМВ была проведена в работе [2] с привлечением метода ДСК на основании термодинамического анализа процессов плавления и кристаллизации НМВ, введенных в микропоры полимерных матриц, ориентированных в ААС. Однако такая оценка является неполной, поскольку указанный метод не дает информации о размере фибрилл. Более полную картину можно получить методом малоуглового рентгеновского рассеяния [3]. Сравнительный анализ результатов, полученных методами ДСК и малоуглового рентгеновского рассеяния, позволил бы также подтвердить правильность предложенного в работе [2] термодинамического подхода к оценке среднего размера микропор в ориентированных системах полимер – НМВ.

В связи с этим в данной работе предпринята попытка охарактеризовать структуру микротрещин ориентированных полимеров – ПЭТФ, ПК и ПА-6, содержащих в микропорах кристаллические НМВ, методом малоуглового рентгеновского рассеяния и результаты сопоставить с данными ДСК. Следует заметить, что исследование структуры крейзов полимеров методом малоуглового рентгеновского рассеяния до сих пор проводили только в присутствии жидких сред [3]. Кристаллизующиеся среды с этой целью не использовали.

Полимерными матрицами служили промышленные неориентированные пленки аморфного ПЭТФ толщиной $d=300$ мкм, ПК на основе бисфенола А ($d=200$ мкм) и ПА-6 марки ПК-4 ($d=130$ мкм). Для введения в полимерные матрицы были использованы вещества с невысокой (~40–50°) температурой плавления: углеводород – гензикозан (ГЭ), цетиловый спирт (ЦС) и тридекановая кислота (ТДК). Введение НМВ в ПЭТФ и ПК осуществляли путем вытяжки полимеров в расплаве соответствующих НМВ. Введение НМВ в ПА-6 проводили путем предварительного деформирования образца в ААС – ацетоне с последующим перенесением образца в расплав НМВ.

Малоугловые рентгенограммы получали на установке УРС-60 с точечной коллимацией пучка (диаметр отверстия 250 мкм). Расстояние образец – пленка составляло 140 (для образца ПА-6) и 255 мм.

Оценку структурных параметров ориентированных полимеров проводили путем анализа дифрактограмм, полученных с помощью малоугловой камеры КРС-1 со щелевой коллимацией пучка. Угловое разрешение 4 угл. мин. Параметры микротрещин оценивали на основании анализа кривых распределения малоуглового рентгеновского рассеяния, снятых в экваториальном направлении, согласно методике [4, 5]. Расчет диаметра фибрилл проводили по формуле

$$D_{\Phi} = \frac{\lambda^3}{\pi^3(1-c)} \frac{Q}{k},$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения (1,54 Å); c – объемная концентрация фибрилл в микротрещине; Q – инвариант кривой малоуглового рассеяния, равный $\frac{2\pi}{\lambda^2} \int_0^\infty I(\varphi) \varphi d\varphi$ (φ – угол рассеяния, $I(\varphi)$ – интенсивность рассеяния); k – произведение $I(\varphi)\varphi^3$.

Величину c определяли из соотношения $c=1/\lambda_{\Phi}$, где λ_{Φ} – степень вытяжки полимера в фибрилле, которую принимали равной степени вытяжки полимера в шейке [4]. Для ПЭТФ, ПК и ПА-6 она составляет 4 [5], 2 [6] и 3,5 [7] соответственно. Диаметр микропор D_p находили как разность между центрами фибрилл a и диаметром фибрилл D_{Φ} . Расстояние a определяли из соотношения $a=D_{\Phi}/1,2\sqrt{c}$, приняв гексагональную упаковку фибрилл в микротрещине, а также по положению интерференционного максимума, используя формулу Бульфа – Брэгга. Поверхность фибрилл определяли согласно [8] в расчете на 1 г высокодисперсного материала.

Электронно-микроскопические снимки получали на сканирующем электронном микроскопе фирмы «Hitachi S-520». Образцы для исследования готовили методом крупного скола (в жидком азоте) параллельно оси растяжения. Напыление проводили золотом.

На рис. 1 приведены малоугловые рентгенограммы ориентированных полимеров – ПЭТФ и ПК, содержащих в микропорах кристаллические НМВ (ось растяжения вертикальна). Как видно, полученные рентгенограммы характеризуются рассеянием, локализованным на меридиане и на экваторе рентгенограмм, что свойственно для полимеров, содержащих

микротрешины. Аналогичная картина характерна и для образца ПА-6 – ЦС. Интенсивные меридиональные рефлексы на приведенных рентгенограммах связаны с рассеянием рентгеновских лучей от межфазных границ, расположенных перпендикулярно оси растяжения, т. е. от стенок микротрещин. Экваториальное рассеяние обусловлено системой ориентированных фибрilll, соединяющих противоположные стенки микротрещин

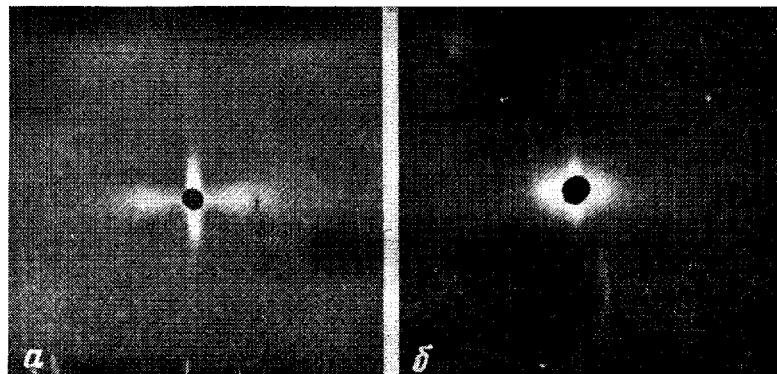


Рис. 1. Малоугловые рентгенограммы ориентированных систем ПЭТФ – ГЭ (а) и ПК – ТДК (б)

и разделенных микропорами, заполненными НМВ. На рентгенограмме образца ПЭТФ – ГЭ (как и образца ПЭТФ – ТДК) наблюдается интерференционный максимум, по которому можно найти среднее расстояние между центрами соседних фибрilll, т. е. среднее суммарное значение диаметра пор и фибрilll.

Количественные характеристики параметров пористой структуры исследуемых полимеров, содержащих НМВ, были получены с помощью дифрактограмм в результате анализа интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния в экваториальном направлении. Характерные кривые распределения малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов ПЭТФ – ГЭ, ПА-6 – ЦС представлены на рис. 2. Рассчитанные структурные параметры микротрещин полимеров – средние диаметры фибрilll, пор, удельная поверхность фибрilll S приведены в таблице. Отметим, что структурные характеристики микротрещин, полученные при анализе кривой экваториального рассеяния и из положения интерференционного максимума (для систем с ПЭТФ), совпадают. В этой же таблице для сравнения представлены размеры микропор, определенные методом ДСК [2].

Как следует из таблицы, для всех трех полимеров (ПЭТФ, ПК и ПА-6) независимо от природы содержащихся в них НМВ диаметр пор приблизительно одинаков и равен 5–7 нм; при этом наблюдается хорошее соответствие между величинами, полученными методами малоуглового рентгеновского рассеяния и ДСК. Этот факт подтверждает правомерность предложенного в работе [2] термодинамического подхода к оценке среднего размера микропор в системах полимер – НМВ, т. е. изучение процесса плавления и кристаллизации НМВ, содержащихся в порах полимерных матриц, позволяет определить средний размер микропор, образующихся при деформации полимеров в ААС. Вместе с тем диаметр фибрilll существенно различается: в ПК он в ~3 раза превышает диаметр фибрilll ПЭТФ и ПА-6 и приблизительно соответствует среднему размеру фибрilll образцов ПК, ориентированных в ААС [9] и на воздухе (при 128° [4]).

Можно полагать, что обнаруженное различие в размерах фибрilll для ПК, с одной стороны, и ПЭТФ и ПА-6, с другой, будет определенным образом влиять на структуру микротрещин после удаления из этих поли-

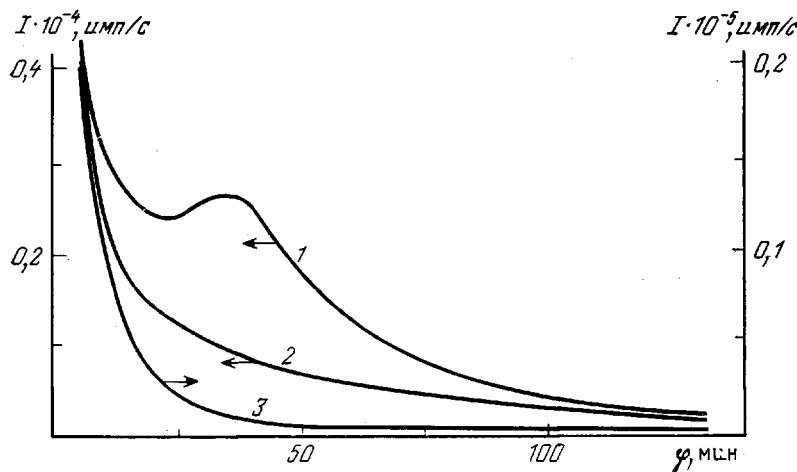


Рис. 2. Экваториальное распределение интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов ПЭТФ – ГЭ (1), ПА-6 – ЦС (2), ПК – ТДК (3) толщиной 860, 140 и 880 мкм соответственно

меров ААС. На рис. 3 приведены микрофотографии крейзов ПЭТФ и ПК после удаления из них ААС – *n*-пропанола. Для ПА-6 структура крейзов, по данным электронной микроскопии [10], аналогична структуре ПЭТФ. Хорошо видно, что структура микротрещин в ПЭТФ резко отличается от структуры микротрещин в ПК.

Анализ приведенных электронных микрофотографий, а также микрофотографий, полученных в работах [10] и [11] с использованием метода травления образцов, позволил оценить размер сконгулированных (в результате удаления ААС) фибрill и разделяющих их пустот. Средний размер пустот для ПЭТФ и ПА-6 составляет ~1–2 мкм, толщина перегородок ~0,25–0,4 мкм (для образования таких перегородок необходимо слипание 25–30 фибрill диаметром 8–10 нм). На микрофотографиях ПК можно наблюдать лишь некоторую периодичность в расположении темных и светлых участков; выделить же в структуре микротрещин какие-либо пустоты и фибрillлярные агрегаты не удается. Однако можно с уверенностью констатировать, что полимерный материал в микротрещинах ориентирован, и сама микротрещина по структуре резко отличается от недеформированной части образца.

Как известно, микротрещина в полимерном образце представляет собой систему асимметричных коллоидных частиц – фибрill с концами, фикси-

Структурные параметры микротрещин ориентированных полимеров

Система	D_{Φ} , нм	D_{II} (нм) по данным		S , м ² /г
		малоуглового рентгеновско- го рассеяния	ДСК	
ПЭТФ – ГЭ ($\epsilon=100\%$)	8,0	6,0	6,5	387
ПЭТФ – ТДК ($\epsilon=100\%$)	10,5	7,0	5,0	297
ПК – ТДК ($\epsilon=30\%$) *	29,0	7,0	5,0	113
ПА-6 – ЦС ($\epsilon=100\%$)	8,3	4,6	7,0	425

* При больших деформациях образец разрушается.

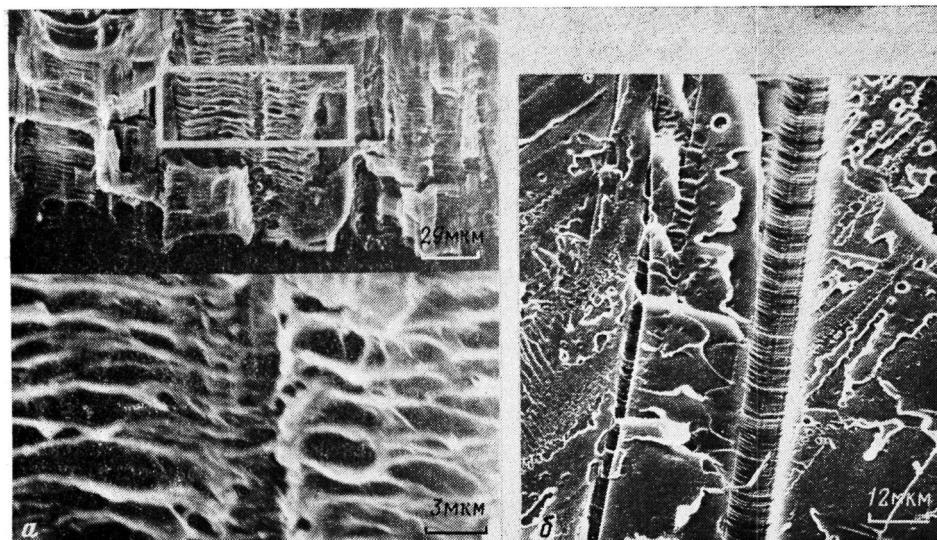


Рис. 3. Электронные микрофотографии образцов ПЭТФ (а) и ПК (б), ориентированных в ААС и высушенных с фиксированными размерами; скол параллелен оси расстяжения

рованными у противоположных стенок микротрещины. В условиях, исключающих усадку образца, коагуляция коллоидных частиц в такой системе при удалении ААС будет проходить путем слипания соседних фибрилл боковыми поверхностями. Можно полагать, что процесс коагуляции при этом должен зависеть от гибкости фибрилл и расстояния между ними, поскольку концы фибрилл фиксированы. Чем выше гибкость фибрилл и меньше расстояние их друг от друга, тем эффективнее идет процесс коагуляции и тем больше толщина образующихся фибриллярных агрегатов и диаметр пустот между ними.

Разную структуру микротрещин ПЭТФ, ПА-6 и ПК после удаления ААС, по-видимому, можно объяснить низкой гибкостью фибрилл ПК за счет их большего диаметра. Вероятно, в ПК коагулировать в результате контакта будет лишь небольшое число близко расположенных фибрилл (ввиду их малой гибкости), поэтому поры, образующиеся в результате такого процесса будут также небольшими и практически неразличимы в электронный сканирующий микроскоп.

Таким образом, введение в пористую структуру полимеров кристаллизующихся НМВ позволяет определить методом малоуглового рентгеновского рассеяния параметры исходной фибриллярной структуры микротрещин в ориентированных полимерных матрицах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1987. 192 с.
2. Волков А. В., Москвина М. А., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1651.
3. Brown H. R., Sindoni I., Kramer E. J., Mills P. J. // Polymer Engng and Sci. 1984. V. 24. № 10. Р. 825.
4. Brown H. R., Kramer E. J. // J. Macromol. Sci. Phys. 1981. V. 19. № 3. Р. 487.
5. Волынский А. Л., Ярышева Л. М., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 185.
6. Verheulpen-Heymans N. // Polymer Engng and Sci. 1984. V. 24. № 10. Р. 809.
7. Саркисов В. Ш. Дис ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1986. 140 с.
8. Ефимов А. В., Булаев В. М., Озерин А. Н., Ребров А. В., Годовский Ю. К., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1750.

9. Thomas E. L., Israel Sh. J. // J. Mater. Sci. 1975. V. 10. № 9. P. 1603.
10. Волынский А. Л., Козлова О. В., Ярышева Л. М., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 796.
11. Волынский А. Л., Москвина М. А., Волков А. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 9. С. 694.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
7.XII.1987

УДК 541.64:542.952

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ С УЗКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ

Латиф А. Дж., Малюкова Е. Б., Грицкова И. А.

Для получения полимерных дисперсий с размерами частиц в интервале 0,2–1 мкм широко используют метод безэмульгаторной полимеризации виниловых мономеров, инициированной персульфатом калия. Распределение частиц по размерам в этом случае регулируют, изменяя концентрации инициатора и мономера.

Механизм формирования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) при безэмульгаторной полимеризации широко обсуждается в литературе и часто высказываются противоречивые точки зрения по данному вопросу. Например, авторы работ [1–3] считают, что процесс образования ПМЧ в таких системах состоит из трех стадий: образования водорастворимых олигомерных радикалов; роста этих радикалов, приводящего к потере ими растворимости в воде и образованию первичных частиц, и коалесценции первичных частиц с образованием более стабильных ПМЧ, в которых в дальнейшем протекает полимеризация.

В работе [4] авторы предполагают, что образование ПМЧ происходит из микрокапель мономеров по механизму фазообразования из пересыщенных растворов. Стабилизация микрокапель мономера, из которых при инициировании полимеризации в них формируются ПМЧ, осуществляется за счет адсорбции на их поверхности образовавшихся в водной фазе поверхностно-активных олигомеров, содержащих концевые группы SO_4^- .

В то же время именно механизм формирования ПМЧ определяет распределение частиц по диаметрам (РЧД).

При традиционном способе проведения полимеризации, когда весь мономер смешивается с содержащей персульфат калия водой, по-видимому, формирование ПМЧ происходит по разным механизмам, и конечный латекс характеризуется широким РЧД. Сузить РЧД удается только при дробном введении мономера; при таком проведении процесса реакционная система неустойчива, и наблюдаемые конечные результаты исследований практически невоспроизводимы. Все это делает необходимым поиск путей синтеза полимерных дисперсий, обеспечивающих стабильность системы и узкое РЧД.

В настоящей работе предпринята попытка синтеза таких полимерных дисперсий при единовременной загрузке всего мономера в реакционную систему. Для этого с целью повышения стабильности реакционной системы вводили небольшие добавки ионогенного сополимера, в качестве которого использовали метакриловую кислоту (МАК). Полимеризацию инициировали персульфатом калия квалификации ч.д.а. в количестве 1 вес.% в расчете на мономеры. Стирол и метакриловую кислоту очищали двойной перегонкой под вакуумом. Объемное отношение мономеры : вода = 1 : 9.